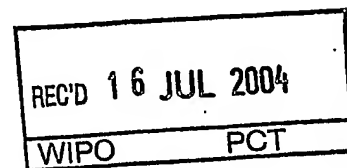


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

103 28 519.9

**Anmeldetag:**

24. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Zubereitungen, enthaltend mindestens ein  
Hydroformiat

**IPC:**

C 07 C, A 23 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete Zubereitungen enthaltend mindestens ein Hydroformiat sowie die Verwendung dieser Zubereitungen.

10 Ameisensaure Formiate und Herstellmethoden für diese sind seit langem bekannt. So ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Nummer 21, Seiten 816 bis 819, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928 sowie Nummer 22, Seiten 919 bis 921, Verlag Chemie GmbH, Berlin 1937 die Darstellung von Natriumdiformiat sowie von Kaliumdiformiat durch Lösen von Natriumformiat sowie von Kaliumformiat in Ameisensäure beschrieben. Durch Temperaturerniedrigung beziehungsweise durch Abdampfen überschüssiger Ameisensäure sind die kristallinen Diformiate zugänglich.

15 DE 424017 lehrt die Herstellung von ameisen-sauren Natriumformiaten mit verschiedenem Säuregehalt durch Einbringen von Natriumformiat in wässrige Ameisensäure in entsprechendem Molverhältnis. Durch Abkühlung der Lösung können die entsprechenden Kristalle erhalten werden.

20 Nach J. Kendall et al., Journal of the American Chemical Society, Vol. 43, 1921, Seiten 1470 bis 1481 sind ameisensaure Kaliumformiate durch Lösen von Kaliumcarbonat in 90%-iger Ameisensäure unter Bildung von Kohlendioxid zugänglich. Die entsprechenden Feststoffe können durch Kristallisation erhalten werden.

25 GB 1,505,388 offenbart die Herstellung carbonsaurer Carboxylat-Lösungen durch Mischen der Carbonsäure mit einer basischen Verbindung des gewünschten Kations in wässriger Lösung. So wird beispielsweise bei der Herstellung carbonsaurer Ammoniumcarboxylat-Lösungen Ammoniakwasser als basische Verbindung eingesetzt.

30 US 4,261,755 beschreibt die Herstellung von ameisen-sauren Formiaten durch Reaktion eines Überschusses an Ameisensäure mit dem Hydroxid, Carbonat oder Bicarbonat des entsprechenden Kations.

35 WO 96/35657 lehrt die Herstellung von Produkten, welche Disalze der Ameisensäure enthalten, durch Vermischen von Kalium-, Natrium-, Cäsium- oder Ammonium-Formiat, Kalium-, Natrium- oder Cäsium-hydroxid, -carbonat oder -bicarbonat oder Ammoniak mit gegebenenfalls wässriger Ameisensäure, anschließender Kühlung des Reaktionsgemisches, Filtration der erhaltenen Aufschlämmung und Trocknung des erhaltenen Filterkuchens sowie Rückführung des Filtrats.

40

Die unveröffentlichten deutschen Anmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Formiaten.

- 5 Ameisensaure Formiate besitzen eine antimikrobielle Wirkung und werden beispielsweise eingesetzt zur Konservierung sowie zur Ansäuerung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, wie etwa von Gräsern, landwirtschaftlichen Produkten oder Fleisch, zur Behandlung von Bioabfällen oder als Additiv zur Tierernährung.
- 10 WO 96/35337 A1 beschreibt Tierfuttermittel und Tierfutterzusätze, welche Diformiate, insbesondere Kaliumdiformiat enthalten.
- 15 WO 97/05783 A1 (EP 845 947 A1) beschreibt ein Verfahren zur Kühlung und zur Konservierung von Fisch bei dem ein Kühlmittel mit Ameisensäure und/oder Mono/Di oder Tetrasalzen der Ameisensäure eingesetzt wird. In einer Ausführungsform wird dem Kühlungsmedium eine C1 bis C4 Monocarbonsäure zugesetzt.
- 20 WO 98/19560 (EP 957 690 A1) beschreibt ein Verfahren zu Herstellung eines Fischfutters bei dem Ammonium-, Natrium oder Kaliumdiformiat und Ameisensäure in ein Fischprodukte gegeben werden vor der Zugabe der weiteren Futtermittelbestandteile und Verarbeitung zu Fischfutter.
- 25 WO 98/20911 A1 (EP 961 620 B1) beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von feuchtem organischem Abfall, bei dem man eine wässriger Zubereitung aus den Mono- und Disalzen von Format, Acetat oder Propionat einsetzt.
- 30 WO 01/19207 A1 beschreibt ein flüssiges Konservierungsmittel /Acidifier für Gras sowie landwirtschaftliche Erzeugnisse, Fische und Fischprodukte sowie Fleischprodukte, welches mindestens 50 Gew.-% Ameisensäure und Formate, Ammoniumtetraformat und 2-6 Gew.-% Kalium oder 2-10 Gew.-% Natrium in Form ihrer Hydroxide oder Formate enthält.
- 35 Die gemäß EP 0 824 511 B1 erhältlichen Diformiate können in einem sich dem Herstellungsverfahren anschließenden Schritt getrocknet werden. Man erhält Produkte, die als Pulver vorliegen und in der Regel unter 5 Gew.-% Wasser aufweisen. Die so erhältlichen Diformiate sind jedoch zur Formulierung in komplexen Substraten ungeeignet.

## 3

Kommerziell erhältliche Zubereitungen enthaltend Diformiat, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung FORMI™ für die Tierernährung erhältlich sind, können in der Regel nicht in sog. Prämixe eingearbeitet werden, da es zu Verklumpungen und oder Verbackungen des Prämixes kommt, die eine weitere Verarbeitung des Prämixes zu Futtermitteln unmöglich macht.

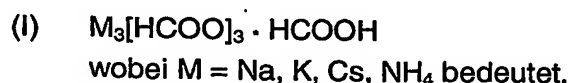
Bei der Herstellung von Futtermitteln werden Vitamine, Mineralstoffe, Spurenelemente, organische Säure und ggf. Enzyme in Form sogenannter „Prämixe“ oder „Base-Mixe“ zubereitet und dann mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels gemischt. Mischt man die nach dem Stand der Technik bekannten (so z.B. nach EP 0 824 511 B1 erhältlichen) Diformiate in einen „Prämix“ ein, kommt es zu Verklumpungen und Verbackungen sowie zum Abbau von Inhaltsstoffen des Prämix.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Zubereitungen zu Verfügung zu stellen, die es ermöglichen Hydroformiate in komplexen Substrate, beispielsweise in Tierfuttermitteln oder Prämixen für Tierfuttermitteln einzuarbeiten, ohne dass es zu Verklumpungen oder Verbackungen des Substrates kommt. Dabei ist von besonderem Interesse, dass die übrigen Inhaltsstoffe des komplexen Substrats durch die Zumischung nicht beeinflusst werden. Besondere Bedeutung bei den komplexen Substraten haben die sogenannten „Base-Mixe“ wie sie üblicherweise für die Futtermittelherstellung verwendet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es auch, Formulierungen von Hydroformiaten bereitzustellen, die bei der Verwendung in Futtermitteln eine vorzeitige Freisetzung der Ameisensäuresalze im Magen verhindern.

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen gelöst wird.

Gegenstand der Erfindung sind demnach beschichtete Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel I

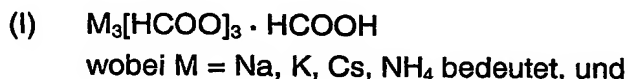


Der Begriff „beschichtete Zubereitungen“ umfasst dabei alle Zubereitungen, bei denen die Oberfläche der Partikel der Zubereitung zu mindestens 50, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist. Die Begriffe „beschichtet“, „verkapselt“, „bepudert“, „umhüllt“ und „gecoatet“ werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet. Ent-

sprechend werden die Begriffe Beschichtungsmittel/material, Coating-Material, Bepuderungsmittel, Hüllmittel und Beschichtungsmittel synonym verwendet.

5 Beschichtete Zubereitungen sind insbesondere solche Zubereitungen, die im Kontakt mit Calciumcarbonat chemisch weitgehend unverändert bleiben im Vergleich zu unbeschichteten Zubereitungen. Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Hydroformiate ist die Freisetzung von CO<sub>2</sub>.

10 Die Erfindung umfasst Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel (I)



15 mindestens ein Beschichtungsmittel.

Hydroformiate

20 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden entweder als Hydroformiate oder als Tetraformiate bezeichnet. Eine weitere übliche Bezeichnung ist Trinatrium/Kalium/Caesium/Ammoniumhydrogenformiat.

25 Die Darstellung von Na<sub>3</sub>[HCOO]<sub>3</sub> · HCOOH ist in Gmelins Handbuch der organischen Chemie, 8. Auflage, Natrium, S. 21 beschrieben. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Hydroformiate sind beispielsweise nach dem in EP 0 824 511 B1 beschriebenen Verfahren erhältlich oder nach den in den noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 101 547 15.3 und DE 102 107 30.0 beschriebenen Verfahren.

30 Erfindungsgemäß einzusetzen sind Na<sub>3</sub>[HCOO]<sub>3</sub> · HCOOH (Trinatriumhydrogenformiat), K<sub>3</sub>[HCOO]<sub>3</sub> · HCOOH (Trikaliumhydrogenformiat), Cs<sub>3</sub>[HCOO]<sub>3</sub> · HCOOH (Tricaesiumhydrogenformiat), NH<sub>3</sub>[HCOO]<sub>3</sub> · HCOOH (Triammoniumhydrogenformiat).

35 Besonders bevorzugt als Hydroformiat ist Na<sub>3</sub>[HCOO]<sub>3</sub> · HCOOH (Trinatriumhydrogenformiat).

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Hydroformiate in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

## 5

Der Begriff „Hydroformiate“ wird im folgenden verwendet und umfasst sowohl Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat, sowie Zubereitungen, enthaltend Mischungen der genannten Hydroformiate.

## 5 Beschichtungsmittel

Als Beschichtungsmittel können alle Materialien eingesetzt werden, die in der Lage sind die Oberfläche von Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat zumindest 50 %, insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % zu bedecken.

Als Beschichtungsmittel können alle Materialien eingesetzt werden, die in der Lage sind Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat so zu beschichten, dass diese im Kontakt mit Calciumcarbonat chemisch unverändert bleiben.

Ein Parameter für eine chemische Veränderung der Hydroformiate ist die Freisetzung von CO<sub>2</sub>. Diese wird nach der folgenden Methode bestimmt:

Je 20 g Futterkalk und Probe werden durchmischt in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und dieser über einen Aufsatz mit Schlauch mit einem umgekehrt aufgehängten und mit Wasser gefüllten Messzylinder verbunden. Der Erlenmeyerkolben wird bei 500 Upm/min auf einer Rüttelplatte geschüttelt und das entstehende CO<sub>2</sub> im Messzylinder aufgefangen. Die Messung wird bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt. Die CO<sub>2</sub> Freisetzung wird über einen Zeitraum von 200, 600 und 800 Minuten gemessen.

Als Beschichtungsmittel geeignet sind alle Verbindungen, die beschichtet Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat, ergeben, bei denen eine Freisetzung von CO<sub>2</sub> nach 200 Minuten unter 100 ml, insbesondere unter 50 ml CO<sub>2</sub>, insbesondere unter 25 ml CO<sub>2</sub> liegt.

Der Fachmann wählt die Methode der Beschichtung in Abhängigkeit von dem eingesetzten Beschichtungsmittel.

## 6

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- 5 a) Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 400 bis 15 000, wie z.B. 400 bis 10000;
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20000, insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- 10 c) Substituierte Polystyrole, Maleinsäurederivate sowie Styrolmaleinsäure-copolymere;
- d) Polyvinylpyrrolidone mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7000 bis 1000000;
- 15 e) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30000 bis 100000;
- f) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10000 bis 200000, Polyphthalsäurevinylester;
- g) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80000;
- 20 h) Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100000 bis 1000000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere und Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere;
- i) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250000 bis 700000 ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon;
- 25 j) Polyalkylenen, insbesondere Polyethylenen;
- k) Phenoxyessigsäure-Formaldehyd-Harz;
- l) Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetatphthalat;
- 30 m) tierische, pflanzliche oder synthetische Fette;
- n) Tierische, pflanzliche oder synthetische Wachse oder chemisch modifizierte tierische, pflanzliche Wachse wie Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Montanesterwachs und Reiskeimölwachs, Walrat, Lanolin, Jojobawachs, Sasolwachs, Japanwachs oder Japanwachersatz;
- 35 o) Tierische und pflanzliche Proteine wie z.B. Gelatine, Gelatinederivate, Gelatineersatzstoffe, Casein, Molke, Keratin, Sojaprotein; Zein und Weizenprotein;
- p) Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, z.B. Stärken, modifizierte Stärken sowie Pektine, Alginate, Chitosan, Carrageene;
- 40 q) pflanzliche Öle, z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim-, Oliven-, Raps(samen)-, Lein-, Ölbaum-, Kokos-, Palmkernöl und Palmöl;

## 7

- 5 r) synthetische oder halbsynthetische Öle, z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle;
- s) tierische Öle wie z.B. Hering-, Sardine- und Walöl;
- 10 t) gehärtete (hydrierte oder teilhydrierte) Öle/Fette wie z.B. von den oben genannten, insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Baumwollsaatöl, hydriertes Sojaöl;
- u) Lackcoatings wie z.B. Terpene, insbesondere Schellack, Tolubalsam, Perubalsam, Sandarak, und Silikonharze;
- 10 v) Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte C<sub>6</sub>-bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren;
- w) Kieselsäuren;
- x) Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.

15 Die genannten Beschichtungsmittel können auch in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

20 Als Beispiele für geeignete Polyalkylenglykole a) sind zu nennen: Polypropylenglykole und insbesondere Polyethylenglykole unterschiedlicher Molmasse, wie z. B. PEG 4000 oder PEG 6000, erhältlich von der BASF Aktiengesellschaft unter den Handelsnamen Lutrol E 4000 und Lutrol E 6000.

25 Als Beispiele für obige Polymere b) sind zu nennen: Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere sowie Blockcopolymere, aufgebaut aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidblöcken, wie z. B. Polymere, die von der BASF Aktiengesellschaft unter der Handelsbezeichnung Lutrol F68 und Lutrol F127 erhältlich sind.

30 Von den Polymeren a) und b) können vorzugsweise hochkonzentrierte Lösungen von bis zu etwa 50 Gew.-%, wie z. B. etwa 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

35 Als Beispiele für obige Polymere d) sind zu nennen: Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise von der BASF Aktiengesellschaft unter dem Handelsnamen Kollidon oder Luviskol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können hochkonzentrierte Lösungen mit einem Feststoffanteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

## 8

Als Beispiel für oben genannte Polymere e) ist zu nennen: ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeres, welches von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Kollidon VA64 oder Kollicoat SR vertrieben wird. Von diesen Copolymeren können hochkonzentrierte Lösungen von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, besonders vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiel für obige Polymere f) sind zu nennen: Produkte, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Handelsbezeichnung Mowiol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können Lösungen mit einem Feststoffanteil im Bereich von etwa 8 bis 20 Gew.-% vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für geeignete Polymere g) sind zu nennen: Hydroxypropylmethylcellulosen, wie sie z. B. vertrieben werden von Shin Etsu unter dem Handelsnamen Pharmacoat.

Als Beispiele für oben genannte Polymere h) sind zu nennen: Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Als konkrete Beispiele für geeignete Copolymere sind zu nennen: Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Kollicoat EMM 30D von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eudragit NE 30 D von der Fa. Röhm vertrieben werden; sowie Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Kollicoat MAE 30DP von der BASF Aktiengesellschaft oder unter dem Handelsnamen Eudragit 30/55 von der Fa. Röhm vertrieben werden. Derartige Copolymere können beispielsweise als 10 bis 40 gew.-%ige Dispersionen erfindungsgemäß verarbeitet werden.

Als Beispiele für obige Polymere i) sind zu nennen: Polyvinylacetat-Dispersionen, welche mit Polyvinylpyrrolidon stabilisiert sind und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Kollicoat SR 30D von der BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden (Feststoffgehalt der Dispersion etwa 20 bis 30 Gew.-%).

Fette, z.B. solche tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Ursprungs; Als Beispiele für tierische Fette m) seien Fette von Schwein, Rind und Gänsen genannt, geeignet ist beispielweise Rindertalg. Ein geeignetes Rindertalg ist unter dem Handelsnamen Edenor NHIT-G (CAS Nr. 67701-27-3) der Fa. Cognis erhältlich.

Weitere Beschichtungsmittel sind Gelatine, z.B. vom Rind, vom Schwein, vom Fisch.

Weitere Beschichtungsmittel sind Wachse, z.B. pflanzliche Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Reiskeimölwachs, Japanwachs oder

Japanwachtersatz (erhältlich unter dem Handelsnamen Japanwachtersatz 2909, Kahl Wachsraffinerie) etc.; synthetische Wachse, wie Cetylpalmitat (erhältlich unter dem Handelsnamen Cutina CP, CAS 95912-87-1 der Fa. Cognis), tierische Wachse, wie z.B. Lanolin, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat sowie chemisch modifizierte Wachse wie Jojobawachs, Sasolwachs, Montaneesterwachs.

Prinzipiell sind auch andere Beschichtungen aus der Lösung vorstellbar: z.B. Zuckercoating.

10 Ebenso können pflanzliche Öle q), z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim- und Olivenöl, Raps-, Lein-, Ölbaum-, Kokosnuss-, (Öl)Palmkern- und (Öl)Palmöl; in Betracht kommen. Geeignete Palmöle sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Vegelol PR 265 der Fa. Aarhus Oliefabrik erhältlich. Geeignete Raps(samen)öle sind unter dem Handelsnamen Vegeol PR 267 der Fa. Aarhus Oliefabrik erhältlich. Palmkernöl ist unter dem Handelsnamen Tefacid Palmic 90 (CAS Nr. 57-10-3) der Fa. Karlshamns erhältlich.

20 Ebenso können halbsynthetische Öle r), z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle und/oder tierische Öle s), z.B. Hering-, Sardinen- und Walöle in Betracht kommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Beschichtungsmittel eingesetzt hydrierte pflanzliche Öle t) einschließlich Triglyceride, wie z.B. hydrierte Baumwollsaamen-, Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Palm-, Palmkern-, Babassu-, Sonnenblumen- und Färberdistelöle. Bevorzugte hydrierte pflanzliche Öle umfassen hydriertes Palmöl, 25 Baumwollsaamenöl und Sojabohnenöl. Das am meisten bevorzugte hydrierte pflanzliche Öl ist hydriertes Sojabohnenöl. Andere von Pflanzen und Tieren stammende Fette und Wachse sind ebenfalls geeignet.

30 Die bevorzugt eingesetzten hydrierten pflanzlichen Öle können in verschiedenen polymorphen Formen vorliegen, dieses sind die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\beta'$ -Form. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden hydrierte pflanzliche Öle eingesetzt, die überwiegend in der  $\beta$ - und  $\beta'$ -Form vorliegen, insbesondere solche, die überwiegend in der  $\beta$ -Form vorliegen. Unter dem Begriff „überwiegend“ ist zu verstehen, dass mindestens 25 %, insbesondere mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 75% der Kristall in der bevorzugten polymorphen Form vorliegen.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von hydriertem Sojabohnenöl mit einem Anteil von über 50 %, insbesondere über 75 %, bevorzugt über 90 %  $\beta$  und/oder  $\beta'$ -Form.

## 10

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen mit einem Beschichtungsmittel versehen, welches wenigstens eine Verbindung enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.

Als Salze der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Benzoesäure sowie Ammoniumbenzoat genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-benzoate. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumbenzoate. Als Erdalkalisalze seien genannt Calcium, Strontium und Magnesiumbenzoate, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumbenzoate.

Als Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate seien die Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester der Benzoesäure bzw. Benzoesäurederivate sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.

Bevorzugt sind Methylbenzoat, Ethylbenzoat, n-Propylbenzoat und Isopropylbenzoat sowie Ethyl-p-Hydroxybenzoat, Natriummethyl-p-hydroxybenzoat, Propyl-p-hydroxybenzoat, Natriumpropyl-p-hydroxybenzoat, Methyl-p-hydroxybenzoat und Natriummethyl-p-hydroxybenzoat

Derivate der Benzoesäure sind Verbindungen, welche am aromatischen Ring eine, zwei, drei, vier oder fünf Substituenten tragen.

Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Aminoalkyl, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminigruppen. Bevorzugte Substituenten sind C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen.

## 11

Bevorzugte Benzoessäurederivate sind mono-, di- und trihydroxysubstituierte Benzoesäuren.

Beispielsweise seien genannt m-Hydroxybenzoesäure, o-Hydroxybenzoesäure und p-Hydroxybenzoesäure.

5

Beispielsweise seien genannt 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 3,6-Dihydroxybenzoesäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure.

10 Besonders bevorzugt sind monohydroxysubstituierte Benzoesäuren, insbesondere p-Hydroxybenzoesäure.

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Benzoate in Mischung untereinander eingesetzt werden.

15

Bevorzugte Beschichtungsmittel umfassen hydrierte pflanzliche Öle einschließlich Triglyceride, wie z.B. hydrierte Baumwollsamensamen-, Mais-, Erdnuss-, Sojabohnen-, Palm-, Palmkern-, Babassu-, Sonnenblumen- und Färberdistelöle. Bevorzugte hydrierte pflanzliche Öle umfassen hydriertes Palmöl, Baumwollsamensamenöl und Sojabohnenöl. Das am meisten bevorzugte hydrierte pflanzliche Öl ist hydriertes Sojabohnenöl. Andere von Pflanzen und Tieren stammende Fette und Wachse sind ebenfalls geeignet.

20

25

Die folgende Tabelle enthält besonders geeignete Beschichtungsmaterialien

Bezeichnung	Zusammensetzung	Schmelzbereich	CAS-Nr. / INCI
Cutina CP von Cognis	synthetisches Cetylpalmitat	46-51°C	95912-87-1 Cetyl Palmitate
Edenor NHTI-G von Cognis	Triglycerid	56 - 60°C	67701-27-3*
Edenor NHTI-V von Cognis	Triglycerid	57 - 60°C	67701-27-3* EINECS 266-945-8
Japanwachtersatz Kahl - Wachsraffinerie	komplexes Gemisch aus Wachsestern, hauptsächlich Palmitinsäureglycerin-ester	49 - 55°C	rhus succedanea

Bezeichnung	Zusammensetzung	Schmelzbereich	CAS-Nr. / INCI
Vegeol PR-267 von AARHUS OLIE	25% Colzawar 46, 75% Rucawar FH	70°C	
Vegeol PR-272 von AARHUS OLIE	80% Shoguwar FH, 20% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-273 von AARHUS OLIE	85% Shoguwar FH, 15% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-274 von AARHUS OLIE	90% Shoguwar FH, 10% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-275 von AARHUS OLIE	95% Shoguwar FH, 5% Shoguwar 41	67°C	
Vegeol PR-276 von AARHUS OLIE	80% Soyalu FH, 20% Soyalu 41 re-esterified	65°C	
Vegeol PR-277 von AARHUS OLIE	85% Soyalu FH, 15% Soyalu 41 re-esterified	65°C	
Vegeol PR-278 von AARHUS OLIE	90% Soyalu FH, 10% Soyalu 41 re-esterified	66°C	
Vegeol PR-279 von AARHUS OLIE	95% Soyalu FH, 5% Soyalu 41 re-esterified	67°C	
Tefacid von Karlshamns	palm kernel oil Tefacid Palmic 90	65°C	57-10-3

Soybean fat powder von Sankyu/Japan		65-70°C	
-------------------------------------	--	---------	--

Kollicoat EMM 30 D von BASF	2-propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester polymer with ethyl 2-propenoate		9010-88-2
Kollicoat MAE von BASF	Ethylacrylat – Methacrylsäure - Copolymer		25212-88-8 Acrylates Copolymer
Acronal S 600 von BASF	Styrol – Acrylsäureester - Copolymer		
Diofan 233 D von BASF	Vinylidenchlorid - Acrylsäuremethyl-ester - Copolymer		
Poligen WE 3 von BASF	Ethylen - Acrylsäure - Copolymer		
Dispersion 1286 von Paramelt Aquasil PE 1286	polyethylene dispersion in water		

## 13

Die Beschichtungsmittel können sowohl einzelnen als auch in Mischungen untereinander eingesetzt werden. In einer Ausführungsform der Erfindung werden dem oder den Beschichtungsmitteln Talkum und/oder Aluminiumsilikate wie z.B. Zeolithe, Feldspäte oder Feldspatvertreter zugefügt. Talkum =  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}$  auch Speckstein genannt.

Für die Beschichtung kann z.B. eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine bis 50 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion eines oder mehrerer der genannten Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden. Ebenso könne pulverförmige Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Hydroformiaten weitere Bestandteile enthalten. Die Wahl der weiteren Bestandteile richtet sich dabei nach dem gewählten Einsatzgebiet der so erhältlichen Zubereitungen. Als weitere Bestandteile im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise folgende Stoffe genannt: Organischen Säuren, Vitamine, Carotinoide, Spurenelementen, Antioxidantien, Enzyme, Aminosäuren, Mineralstoffen, Emulgatoren, Stabilisatoren, Konservierungsmittel, Bindemittel, Antibackmittel und/oder Geschmacksstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weiterhin enthalten mindestens eine kurzkettige Carbonsäure und/oder mindestens ein Salz der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Ester der kurzkettigen Carbonsäure und/oder mindestens ein Derivat der kurzkettigen Carbonsäure.

Unter kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können. Unter „kurzkettig“ im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, die bis zu 12 C-Atome enthalten, insbesondere bis zu 10 C-Atome, insbesondere bis zu 8 C-Atome.

Die kurzkettigen Carbonsäuren weisen üblicherweise ein Molekulargewicht kleiner 750 auf. Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imidsäure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydrocam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim oder Nitril vorliegen.

## 14

Derivate der kurzkettigen Carbonsäuren sind Carbonsäuren, welche entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts einfach, zweifach, dreifach oder mehrfach substituiert sind.

- 5 Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino, Carboxy- oder Imino-
- 10 Amino- und Carboxygruppen.

- Als Beispiele für erfindungsgemäße kurzkettige Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Zitronensäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Salicylsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, o.m.p.-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure,
- 15 Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure.
- 20

- 25 Als Salze der kurzkettigen Carbonsäuren seinen Alkali- und/oder Erdalkalisalze sowie Ammoniumsalze genannt. Als Alkalisalze seien genannt: Lithium, Natrium, Kalium und Caesium-salze. Besonders bevorzugt sind Natrium und/oder Kaliumsalze. Als Erdalkalisalze seinen genannt Calcium, Strontium und Magnesiumsalze, besonders bevorzugt sind Calcium- und Magnesiumsalze.
- 30

- Als Ester der kurzkettigen Carbonsäuren seien die Ester mit Alkoholen genannt. Als Alkohole sind sowohl monofunktionelle als auch bifunktionelle sowie polyfunktionelle (mehr als 2 Hydroxylgruppen) geeignet. Als Alkohole sind sowohl lineare als auch verzweigte Alkohole geeignet. Besonders geeignet sind Alkohole mit 1 bis 10 C-
- 35 Atomen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen. Exemplarisch seien genannt: Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butylalkohol, i-Butylalkohol. Bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol. Geeignete Ester sind weiterhin Ester mit Alkoholen mit mehr als einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Glykole, exemplarisch sei 1,2 Propandiol genannt oder Triole, wie beispielsweise Glycerol.
- 40

## 15

Bevorzugte Ester sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und Isopropyl-Ester.

5 Besonders bevorzugt ist der Einsatz der Säuren und/oder Salze und/oder Ester von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Fumarsäure, Salicylsäure, Zitronensäure, Milchsäure und/oder Weinsäure.

Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Natriumpropionat.

10 Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von kurzkettigen Carbonsäuren, die als Beschichtungsmittel w) beschrieben sind.

In einer weiteren Ausführungsform können die genannten kurzkettigen Carbonsäuren, Salze und/oder Ester in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

15 Geeignete Verbindungen sind die unter Beschichtungsmittel x) genannten Verbindungen.

20 In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Hydroformiaten Träger enthalten. In dieser Ausführungsform liegen die Hydroformiate bevorzugt an den Träger gebunden vor. Als Träger eignen sich „inerte“ Trägermaterialien, d.h. Materialien die keine negativen Wechselwirkungen mit den in der erfindungsgemäßen Zubereitung eingesetzten Komponenten zeigen. Selbstverständlich muss das Trägermaterial für die jeweilige Verwendungen als Hilfsstoff, z.B. in Tierfuttermitteln, unbedenklich sein. Als Trägermaterialien eignen sich sowohl

25 anorganische als auch organisch Träger. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höhermolekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat Kieselgur oder

30 Kieselsäure bzw. Kieselsäurederivate, wie z.B. Siliziumdioxide, Silicate oder Kieselgele. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere Maisstärke, Maisspindelmehl, gemahlene Reishüllen, Weizengrieskleie oder Getreidemehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder

35 -kleie oder Gemische davon.

40 In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Zubereitungen neben den Hydroformiaten Zuschlagstoffe enthalten. Unter "Zuschlagstoffen" werden Stoffe verstanden, die der Verbesserung der Produkteigenschaften, wie Staub-

verhalten, Fließeigenschaften, Wasseraufnahmefähigkeit und Lagerstabilität dienen. Zuschlagstoffe und/oder Mischungen davon können auf der Basis von Zuckern z.B. Lactose oder Maltodextrin, auf der Basis von Getreide- oder Hülsenfruchtprodukten z.B. Maisspindelmehl, Weizenkleie und Sojaschrot, auf der Basis von Mineralsalzen u.a. Calcium-, Magnesium-, Natrium-, Kaliumsalze, sowie auch D-Pantothensäure oder deren Salze selbst (chemisch oder fermentativ hergestelltes D-Pantothensäuresalz) sein.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können die weiteren Bestandteile, Träger und Zuschlagstoffe in Mischungen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen liegen üblicherweise in fester Form, wie z.B. Pulver, Agglomerat, Adsorbat, Granulat und/oder Extrudat vor. Die Pulver weisen üblicherweise eine mittlere Partikelgröße von 1  $\mu\text{m}$  bis 10000  $\mu\text{m}$ , insbesondere 20  $\mu\text{m}$  bis 5000  $\mu\text{m}$  auf.

Die mittlere Partikelgrößenverteilung wird wie folgt bestimmt:

Die pulverförmigen Produkte werden auf einem Gerät der Firma Malvern Instruments GmbH, Mastersizer S., Serial Number: 32734-08, untersucht. Zur Beschreibung der Breite der Partikelgrößenverteilung werden für die Pulver die Werte  $D(v,0.1)$ ,  $D(v,0.5)$  und  $D(v,0.9)$  bestimmt sowie die mittlere Partikelgröße der Verteilung  $D[4,3]$  angegeben.

## Verfahren zur Herstellung

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen sind alle Verfahren geeignet, bei denen man Zubereitungen erhält, deren Oberfläche zumindest zu 50 % insbesondere mindestens 70, ganz besonders bevorzugt mindestens 80, insbesondere mindestens 90 % bedeckt ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen, bei dem man die Hydroformiate durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmittel sublimiert und auf den zu beschichtenden Zubereitungen desublimiert, d.h. niedergeschlagen. Solche Verfahren sind aus der Literatur bekannt als Sublimations- oder Desublimationsverfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es das Beschichtungsmittel homogen und in gewünschten Schichtdicken aufzutragen. Das Verfahren der Sublimation und

## 17

Desublimation ist beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Release, Kapitel 4.1. Geeignete Verdampfer (Sublimatoren) sind solche wie in Ullmanns a.o.o Kapitel 5.1 beschrieben, Kondensatoren (Desublimatoren) wie in Kapitel 5.2 beschrieben, Apparateausführungen und Verschaltungen sind in den Abbildungen 5,6,7, 9 und 10 beschrieben auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Als weiterer möglicher Kondensator sei die Wirbelschicht genannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird bei diesem Verfahren als Beschichtungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Stoffklasse x) eingesetzt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem man die Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in einem geeigneten Apparat vorlegt und mit einem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile, beschichtet.

Als geeignete Apparate seien exemplarisch genannt: Mischer, Wirbelschicht, Dragiertrommeln und Trommelcoater.

Die vorteilhafterweise pulverförmig vorliegenden Hydroformiate (z.B. in kristalliner, amorpher Form, in Form von Adsorbaten, Extrudaten, Granulaten und oder Agglomeraten) werden hierbei in dem geeigneten Apparat, bevorzugt in einer Wirbelschicht oder einem Mischer vorgelegt. Die Hydroformiate werden, ggf. zusammen mit sogenannten Zuschlagstoffen und weiteren Bestandteilen vorgelegt. Pflugscharen, Schaufeln, Messerköpfe, Knetelemente, Koller, Schnecken oder ähnliches sorgen für eine mehr oder minder intensive Produktdurchmischung. Klassische Beispiele sind Intensivmischer, Pflugscharmischer, Konusschneckenmischer oder ähnliche Apparate.

Auch sehr flache, kasten- oder trogförmige Bauformen mit einer oder mehreren Schnecken sind einsetzbar. Weitere Bauformen sind schnelllaufende Mischer wie z.B. der Turbolizer® Mixer/Coater von Hosokawa Micron B.V., Knetter, Kollergänge sowie alle Arten von Trommelcoatern oder Dragiertrommeln.

Alternativ ist die Produktdurchmischung über eine Bewegung des gesamten Behälters in sogenannten Freifallmischern möglich. Beispiele hierfür sind Beschichtungsteller, Taumelmischer, V-Mischer, Trommelmischer oder ähnliches. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von pneumatischen Mixchern. Die Mischung von Feststoffen ist beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000, Mixing of Solids beschrieben.

## 18

Die Beschichtung kann entweder direkt in dem Apparat nachgeschaltet durchgeführt werden.

5 Das genannte Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden (in entsprechend diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeitenden Mischern)

10 In Einzelfällen kann es erforderlich sein, beim Aufbringen des Beschichtungsmittels oder unmittelbar danach/davor Puderungsmittel wie Talkum, Silikate oder ähnliches zum Vermeiden von Verklebungen zuzugeben.

15 Die Dosierung/Zugabe des Beschichtungsmittels erfolgt ggf. zusammen mit weiteren Bestandteilen üblicherweise über Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen. Beispiele hierfür sind Lanzen, Brauseköpfe, Einstoff- oder Mehrstoffdüsen, in seltenen Fällen rotierende Tropf- oder Zerstäubungseinrichtungen. Im einfachsten Fall ist die Zugabe auch lokal als konzentrierter Strahl möglich.

20 Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem man Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt und Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugibt.

25 In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird das zunächst feste Beschichtungsmittel in einen geeigneten Apparat gegeben und infolge einer Wandbeheizung des Apparats oder der Welle oder infolge des mechanischen Energieeintrags geschmolzen oder erweicht. Die Hydroformiate und gegebenenfalls weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe werden zugegeben und mit dem geschmolzenen oder erweichten Beschichtungsmittel überzogen.

30 In einer Ausführungsform dieses Verfahren werden zusätzlich zum werden Beschichtungsmittel Träger im Mischer vorgelegt und ggf. vorgemischt und infolge hohem mechanischem Energieeintrags im selben oder in separaten Apparaten (Beispiele sind alle bereits genannten Mischer aber auch langsamlaufende Mühlen und Trockner)

35 werden die Hydroformiate sowie gegebenenfalls weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen beschichtet.

40 Die Zugabe der Beschichtungsmittel kann bei Überdruck, Normaldruck oder bei Unterdruck gegen Atmosphäre, vorzugsweise bei Normaldruck und Unterdruck erfolgen.

5 In einzelnen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Hydroformiate sowie gegebenenfalls weitere Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffe und/oder das Beschichtungsmittel vorzuheizen oder zu kühlen (Veränderung von Viskosität, Veränderung der Benetzungseigenschaften, Beeinflussung der Erstarrungseigenschaften) sowie Wärme über die Behälterwand und/oder die Mischwerkzeuge zuzuführen oder zu entziehen. In einzelnen Fällen kann es erforderlich sein, Wasser- oder Lösungsmitteldämpfe abzuführen. Eine Veränderung der Benetzungseigenschaften kann auch durch Zugabe oberflächenaktiver Substanzen wie Emulgatoren oder ähnliches erreicht werden.

10

Zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften kann es vorteilhaft sein, den Mischer zu evakuieren sowie ggfls mit Schutzgas zu überdecken. In Abhängigkeit vom Beschichtungsmaterial ist dies mehrfach zu wiederholen.

15

Die Zugabe der Hydroformiate, ggfls. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen sowie der Beschichtungsmittel kann bei Bedarf an unterschiedlichen Orten im Apparat erfolgen.

20

Der Zugabeort für Beschichtungsmittel oder Zuschlagstoffe wird entsprechend der Anforderungen variiert und vom Fachmann ausgewählt. Die oben beschriebenen Einrichtungen zum Auftropfen oder Aufdüsen sind je nach Bedarf über der Produktschicht (Topsprayverfahren) angeordnet oder in die Produktschicht eingetaucht (von der Seite über Apparatewände, durch Kanäle in den Mischwerkzeugen oder von unten über Apparate- oder Wirbelböden) angeordnet.

25

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem man die Hydroformiate, (gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen) und dem Beschichtungsmittel in einem geeigneten Apparat mischt, anschließend in einem Extrusionsverfahren verstrangt und danach durch Brechen und/oder Verrunden in Granulate überführt.

30

35 In einer weiteren Ausführungsform wird nach dem Mischen eine Pressagglomeration mit ggf. nachgeschalteter Zerkleinerung und Fraktionierung zur Granulation genutzt (z.B. Tablettierung oder Walzenkompaktierung).

40

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen diskontinuierlich oder kontinuierlich in Wirbelschichten erfolgen. Die Bewegung der Partikeln erfolgt durch das gegebenenfalls heiße oder gekühlte Wirbelgas. Als Wirbelgas sind z.B. Luft oder auch Inertgas

## 20

(z.B. Stickstoff) geeignet. In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, über die Behälterwand sowie über in die Wirbelschicht eingetauchte Wärmetauscherflächen Wärme zuzuführen oder zu entziehen. Geeignete Wirbelschichten sowie die erforderliche Peripherie sind Stand der Technik.

5

Die diskontinuierliche oder kontinuierliche Dosierung und gegebenenfalls die Vorheizung der Hydroformiate, gegebenenfalls der weiteren Bestandteile und Zuschlagstoffe erfolgt durch oben beschriebenen Einrichtungen, die dem Fachmann bekannt sind.

10

Beispielsweise können die Hydroformiate in einem Wirbelbett vorgelegt werden. Diese werden verwirbelt und durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion oder einer Schmelze eines geeigneten Beschichtungsmittels beschichtet.

15

Hilfreich sind nach dem Stand der Technik bekannte Einbauten, welche eine gezielte Durchmischung des zu beschichtenden Feststoffs unterstützen. Beispiele hierfür sind drehende Verdrängungskörper, Wursterrohre aber auch speziell gefertigte Wirbelbodengeometrien (Neigung und/oder Perforierung des Bodens) oder die Unterstützung der gezielten Feststoffbewegung durch sinnvoll angeordnete Düsen, z.B. tangential angeordnete Einstoff- oder Zweistoff oder Mehrstoffdüsen.

20

Die Herstellung von beschichteten Zubereitungen, enthaltend Hydroformiate kann in Einzelfällen vorteilhaft in Kombination von Mischer und Wirbelschicht erfolgen.

25

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate bei dem Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

30

In einer Ausführungsform dieses Verfahren können die Hydroformiate, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Form einer Schmelze eingesetzt werden.

35

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen erhalten, indem man die Hydroformiate (und gegebenenfalls die weiteren Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe) in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel suspendiert und anschließend die so erhaltenen Dispersionen zerstäubt und/oder zerteilt und erstarren lässt. Geeignete Beschichtungsmittel in Form von Schmelzen sind Stoffe

40

## 21

deren Schmelzpunkt kleiner ist als der Schmelzpunkt der zu suspendierenden Hydroformiate. Beispielsweise seien genannt Fette, Wachse, Öle, Lipide, lipidartige und lipidlösliche Substanzen mit entsprechenden Schmelzpunkten.

- 5 Diese Suspensionen werden anschließend in einem Kaltgasstrom – mit und ohne Verwendung von Bepuderungsmitteln – zerstäubt, so dass beschichtete Zubereitungen, enthaltend Hydroformiate, entstehen. Diese Verfahren sind dem Fachmann beispielsweise unter den Begriffen Sprühkühlung, Sprüherstarrung, Prillen oder Schmelzeverkapselung sowie Erstarren auf Kühlbändern, -walzen, Pastilliertellern und -bändern bekannt.

- 10 Bevorzugt werden die Schmelzen in einem ersten Schritt hergestellt, bevor die Hydroformiate zugegeben und suspendiert werden. Das Suspendieren kann batchweise im Rührkessel oder auch kontinuierlich in z.B. dafür geeigneten Pumpen oder infolge ausreichend hoher Turbulenz einfach in Injektoren und Rohrleitungen erfolgen. Möglich ist auch der Einsatz statischer Mischer. Die Schutzbeheizung der erforderlichen Anlagenteile – einschließlich der Leitungen und Zerstäubungsorgane – ist dem Fachmann bekannt.

- 20 Als Kühlgas kommen bevorzugt Luft und Stickstoff in Frage. Die Gasführung kann im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom erfolgen. Das Verfahren kann in klassischen Sprüh-, Prilltürmen oder sonstigen Behältern durchgeführt werden. Wirbelschichten mit und ohne Hold-up sind ebenfalls geeignet. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden. Die Abtrennung des Feststoffs ist z.B. in Zyklonen oder Filtern möglich. Alternativ ist das Auffangen des Feststoffs mit und ohne Nachkühlung in Wirbelschichten oder Mischern denkbar.

- 25 Als Zerstäubungsorgane sind Düsen (Ein- und Zweistoffdüsen oder Sonderbauformen) sowie Zerstäuberräder oder Zerstäuberscheiben oder -teller oder Zerstäuberkörbe - oder Sonderbauformen hiervon - geeignet.

- 30 In einer weiteren Ausführungsform zerstäubt und erstarrt man die so erhältlichen Dispersionen in Flüssigkeiten, in denen weder die Hydroformiate noch die Beschichtungsmittel löslich sind. Eine klassische Festflüssigstrennung mit anschließender Trocknung führen zur erfindungsgemäßen Zubereitung.

- 35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen enthaltend Hydroformiate, bei dem man Hydroformiate, ggl. weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagsstoffen in einem Beschichtungsmittel, insbesondere einem lipophilen Beschichtungsmittel dispergiert,

40

## 22

in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide emulgiert und anschließend einer Sprühtrocknung unterwirft.

5

Bei diesem Verfahren werden bevorzugt sehr feinkörnige Hydroformiaten eingesetzt, die beispielsweise durch Fällung, Kristallisation, Sprühtrocknung oder Mahlung erhalten werden.

10

In einer Ausführungsform können den Hydroformiaten vor der Dispergierung in der lipophilen Komponente ein oder mehrere Emulgatoren und/oder Stabilisatoren zugegeben werden.

15

Als lipophile Beschichtungsmittel eignen sich Schmelzen aus Fetten, Ölen, Wachsen, Lipiden, lipidartigen und -lipidlöslichen Stoffen mit einem Schmelzpunkt der kleiner ist als der Schmelzpunkt der eingesetzten Hydroformiate.

20

Die so erhaltenden Dispersionen (die Hydroformiate enthaltende Öltröpfchen) werden in einem anschließenden Verfahrensschritt in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccharide vorzugsweise Maisstärke emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterworfen.

25

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß beschichteten Zubereitungen die Hydroformiate an einen Träger gebunden.

30

Die Herstellung der Träger gebundenen Zubereitungen erfolgt nach dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren, wie z.B. durch Adsorption der erfindungsgemäßen Zubereitungen in flüssiger Form an die Trägersubstanzen.

#### Anwendung

35

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich zur Verwendung in Futtermitteln für Tiere (Tierfuttermittel). Beispielsweise seien genannt: Schweine, Wiederkäuer, Geflügel und andere Haus- und Nutztiere. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere für Mastgeflügel (Broiler, Puten, Gänse), sowie für Mast-schweine.

40

## 23

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Tierfuttermitteln in Form von Futtermittelzusatzstoffen.

5 Futtermittelzusatzstoffe sind gemäß Futtermittelgesetz insbesondere solche Stoffe, die einzeln oder in Form von Zubereitungen dazu bestimmt sind, Futtermitteln zugesetzt zu werden, um

- die Beschaffenheit der Futtermittel oder der tierischen Erzeugnisse zu beeinflussen,
- den Bedarf der Tiere an bestimmten Nähr- oder Wirkstoffen zu decken oder die tierische Erzeugung zu verbessern, insbesondere durch Einwirkung auf die Magen- und Darmflora oder die Verdaulichkeit der Futtermittel oder durch Verringerung von Belästigungen durch Ausscheidungen der Tiere, oder
- 10 - besondere Ernährungszwecke zu erreichen oder bestimmte zeitweilige ernährungsphysiologische Bedürfnisse der Tiere zu decken.

15 Als Futtermittelzusatzstoffe gelten weiterhin Stoffe, die durch Rechtsverordnung nach § 4 Abs. 1 Nr. 3 Buchstabe b des Futtermittelgesetzes als Zusatzstoffe zugelassen sind.

20 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Zusatz zu Prämixen für Tierfuttermittel. Prämixe sind Mischungen von Mineralstoffen, Vitaminen, Aminosäuren, Spurenelementen sowie ggfls. Enzymen. Mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen ist es möglich Prämixe, enthaltend Hydroformiate herzustellen.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Hydroformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 30 (i) eine beschichtete Zubereitung enthaltend Hydroformiate zu einem Prämix gibt
- (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als sogenannte „Acidifier“. Unter Acidifier werden solche Stoffe verstanden, die den pH-Wert absenken.

35 Dabei sind sowohl solche Stoffe umfasst, die den pH-Wert im Substrat (z.B. Tierfutter) absenken als auch solche die den pH-Wert im Magen-Darm Trakt des Tier absenken.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Leistungsförderer. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Leistungsförderer für Schweine und Geflügel eingesetzt.

40

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich insbesondere als Futtermittel-  
zusatzstoffe die den pH-Wert im Magen-Darm Trakt des Tieres absenken und dadurch  
zur Stabilisierung einer vorteilhaften intestinalen Mikroflora beitragen. Des weiteren  
5 kann durch das Dissoziationsvermögen der erfindungsgemäßen Zubereitungen ein  
antimikrobieller Effekt insbesondere auf unerwünschte Bakterien (beispielsweise  
*E. Coli*) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungs-  
gemäßen Zubereitungen derart eingesetzt, dass der pH-Wert über den Magen hinaus,  
noch im Bereich des weiteren Verdauungstraktes, reduziert wird. Dies ist insbesondere  
10 vorteilhaft bei Geflügel.

Tierfuttermittel werden so zusammengesetzt, dass der entsprechende Bedarf an  
Nährstoffen für die jeweilige Tierart optimal gedeckt wird. Im allgemeinen werden  
pflanzliche Futtermittelkomponenten wie Mais-, Weizen- oder Gerstenschrot, Soja-  
vollbohnsenschrot, Sojaextraktionsschrot, Leinextraktionsschrot, Rapsextraktions-  
schrot, Grünmehl oder Erbsenschrot als Rohproteinquellen gewählt. Um einen ent-  
sprechenden Energiegehalt des Futtermittels zu gewährleisten, werden Sojaöl oder  
andere tierische oder pflanzliche Fette zugegeben. Da die pflanzlichen Proteinquellen  
einige essentielle Aminosäuren nur in unzureichender Menge beinhalten, werden  
20 Futtermittel häufig mit Aminosäuren angereichert. Hierbei handelt es sich vor allem  
um Lysin und Methionin. Um die Mineralstoff- und Vitaminversorgung der Nutztiere  
zu gewährleisten, werden außerdem Mineralstoffe und Vitamine zugesetzt. Die Art  
und Menge der zugesetzten Mineralstoffe und Vitamine hängt von der Tierspezies ab  
und ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. Jeroch et al., Ernährung landwirtschaftlicher  
25 Nutztiere, Ulmer, UTB). Zur Deckung des Nährstoff- und Energiebedarfs können  
Alleinfutter verwendet werden, die alle Nährstoffe im bedarfsdeckenden Verhältnis  
zueinander enthalten. Es kann das einzige Futter der Tiere bilden. Alternativ kann  
zu einem Körnerfutter aus Getreide ein Ergänzungsfutter gegeben werden. Hierbei  
handelt es sich um eiweiß-, mineralstoff- und vitaminreiche Futtermischungen, die  
das Körnerfutter sinnvoll ergänzen.  
30

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen eignen sich weiterhin als Konservierungsmittel,  
insbesondere als Konservierungsmittel für Grünfutter und/oder Tierfutter.

35 Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen vorteilhafterweise bei  
der Herstellung von Silage eingesetzt werden können. Sie beschleunigen die Milch-  
säuregärung bzw. Verhindern ein Nachgären. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung  
betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen als Silierungs-  
mittel (Silierhilfsmittel).

40

## 25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen in Düngemitteln.

## Beispiel

5

Schmelzagglomeration im Intensivmischer R02, Fa. Eirich

10

1000 kg Trinatriumhydrogenformiat wurden im Mischer vorgelegt und über die elektrische Begleitheizung bei rotierendem Mischertopf ( $n = 84 \text{ min}^{-1}$ ) auf eine Produkttemperatur von  $50^\circ\text{C}$  aufgeheizt. 0,290 kg Vegeol PR 273 wurden als Binde-/Coatingmittel nach Vorwärmung auf  $T = 85^\circ\text{C}$  schmelzflüssig im Vollstrahl mit einer Sprühdrate von 40 g/min zugegeben. Während der Schmelzezugabe rotierten Mischertopf ( $n = 84 \text{ min}^{-1}$ ) und Sternwirbler ( $n = 900 \text{ min}^{-1}$ ) gegenläufig. Nach Beendigung der Schmelzezugabe wurde das Produkt über 3 min nachgranuliert, dabei rotierten Mischertopf ( $n = 84 \text{ min}^{-1}$ ) und Sternwirbler ( $n = 900 \text{ min}^{-1}$ ) gleichläufig. Es stellte sich eine Produkttemperatur von  $T = 58^\circ\text{C}$  ein. Die Abkühlung auf  $35^\circ\text{C}$  erfolgte bei ruhendem Mischer. Danach lagen stabile Agglomerate, aufgebaut aus Primäragglomeraten, separiert vor.

15

Schüttdichte:  $610 \text{ kg/m}^3$

20

Siebanalyse Planschwingsieb:

Massenanteil Feingut ( $< 0,5 \text{ mm}$ ): 12,5%

Massenanteil Grobgut ( $> 1,4 \text{ mm}$ ): 24,5%

Massenanteil Nutzgut: (0,5-1,4mm): 63%

## Patentansprüche

## 1. Beschichtete Zubereitung, enthaltend

5                    mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel (I)



wobei M = Na, K, Cs, NH<sub>4</sub> bedeutet.

10    2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Hydroformiat Trinatriumhydroformiat eingesetzt wird.

15    3. Zubereitung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zubereitung weitere Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe und/oder Träger enthält.

4. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungsmittel wenigstens eine Verbindung eingesetzt wird, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- 20    a) Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycolen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 400 bis 15000, wie z.B. 400 bis 10000;
- 25    b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren mit einem zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20000, insbesondere Blockcopolymere von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- 30    c) Substituierte Polystyrole, Maleinsäurederivate sowie Styrolmaleinsäurecopolymere;
- d) Polyvinylpyrrolidone mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 7000 bis 1000000;
- e) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30000 bis 100000;
- f) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10000 bis 200000, Polyphthalsäurevinylester;
- g) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80000;

## 2

- h) Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100000 bis 1000000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere und Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere;
- 5 i) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwas 250000 bis 700000 ggf. Stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon;
- j) Polyalkylenen, insbesondere Polyethylenen;
- k) Phenoxyessigsäure-Formaldehyd-Harz;
- 10 l) Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Ethylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Celluloseacetatphthalat;
- m) tierische, pflanzliche oder synthetische Fette;
- n) Tierische, pflanzliche oder synthetische Wachse oder chemisch modifizierte tierische, pflanzliche Wachse wie Bienenwachs, Candelillawachs, Carnaubawachs, Montanesterwachs und Reiskeimölwachs, Walrat, Lanolin, Jojobawachs, Sasolwachs, Japanwachs oder Japanwachtersatz;
- o) Tierische und pflanzliche Proteine wie z.B. Gelatine, Gelatinederivate, Gelatineersatzstoffe, Casein, Molke, Keratin, Sojaprotein; Zein und Weizenprotein;
- p) Mono- und Disaccharide, Oligosaccharide, Polysaccharide, z.B. Stärken, modifizierte Stärken sowie Pektine, Alginate, Chitosan, Carrageene;
- 20 q) Pflanzliche Öle, z.B. Sonnenblumen-, Distel-, Baumwollsaat-, Soja-, Maiskeim-, Oliven-, Raps(samen)-, Lein-, Ölbaum-, Kokos-, Palmkernöl und Palmöl;
- r) Synthetische oder halbsynthetische Öle, z.B. mittelkettige Triglyceride oder Mineralöle;
- s) Tierische Öle wie z.B. Hering-, Sardine- und Walöl;
- 25 t) Gehärtete (hydrierte oder teilhydrierte) Öle/Fette wie z.B. von den oben genannten, insbesondere hydriertes Palmöl, hydriertes Baumwollsaatöl, hydriertes Sojaöl;
- u) Läckcoatings wie z.B. Terpene, insbesondere Schellack, Tolubalsam, Perubalsam, Sandarak, und Silikonharze;
- 30 v) Fettsäuren, sowohl gesättigte als auch einfach und mehrfach ungesättigte C<sub>6</sub>-bis C<sub>24</sub>-Carbonsäuren;
- w) Kieselsäuren;
- x) Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäure und/oder Ester der Benzoesäure und/oder Derivaten der Benzoesäure und/oder Salzen der Benzoesäurederivate und/oder Ester der Benzoesäurederivate.
- 35

5. Zubereitungen nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von 1 µm bis 10 000 µm, insbesondere 20 µm bis 5000 µm vorliegt.

5

6. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man

10

- (i) mindestens ein Hydroformiat, gegebenenfalls unter Zumischung weiterer Bestandteile und/oder Zuschlagstoffe vorlegt
- (ii) die so erhaltene Mischung mit einem Beschichtungsmittel, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen beschichtet.

7. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man

20

- (i) Beschichtungsmittel, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Bestandteile in einem geeigneten Apparat vorlegt
- (ii) mindestens ein Hydroformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen, zugeibt

8. Verfahren zur Herstellung von Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man die Hydroformiate vor der Beschichtung auf ein Trägermaterial aufbringt.

25

9. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man

30

- (i) mindestens ein Hydroformiat, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagstoffen in Schmelzen geeigneter Beschichtungsmittel dispergiert
- (ii) die so erhaltenen Dispersionen zerteilt und erstarrt.

## 4

10. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei dem man

- 5
- (i) mindestens ein Hydroformiat gegebenenfalls zusammen mit weiteren Bestandteilen und/oder Zuschlagsstoffen in einem Beschichtungsmittel, insbesondere einem lipophilen Beschichtungsmittel dispergiert,
  - (ii) in einer wässrigen Lösung eines Schutzkolloids, vorzugsweise Gelatine oder/und Gelatinederivate oder/und Gelatineersatzstoffe unter Zusatz eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Mono-, Di- der Polysaccaride emulgiert
  - 10 (iii) und einer Formgebung durch Sprühung und anschließender oder gleichzeitiger Trocknung unterwirft.

15 11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem man mindestens ein Hydroformiat durch Desublimation des Beschichtungsmittels beschichtet.

20 12. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Prämixen für Tierfuttermitteln.

13. Verwendung einer Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Futtermittelzusatzstoffen und/oder Tierfuttermitteln, insbesondere für Schweine, Geflügel und Kälber.

25 14. Verfahren zur Herstellung eines mindestens ein Hydroformiat enthaltenden Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 30
- (i) eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur einem Prämix gibt
  - (ii) den so erhaltenen Prämix mit den übrigen Inhaltsstoffen des Futtermittels und/oder Futtermittelzusatzstoffes mischt.

15. Tierfuttermittel enthaltend eine Zubereitung nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche.

5

16. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Leistungsförderer und/oder Wachstumsförderer.

5 17. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Acidifier.

18. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Konservierungsmittel.

10 19. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche als Siliermittel.

15 20. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in Düngemitteln.

Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Hydroformiat

Zusammenfassung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete Zubereitung, enthaltend mindestens ein Hydroformiat der allgemeinen Formel (I)



- 10 wobei M = Na, K, Cs, NH<sub>4</sub> bedeutet, und deren Verwendung.